

53429

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PCT/EP 03/03614**

BEST AVAILABLE COPY



REC'D 21 MAY 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 17 439.3

Anmeldetag: 18. April 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyamiden

IPC: C 08 G 69/28

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hof

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung
5 einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und
mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe
fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in
Gegenwart von Titandioxid als Katalysator, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt
10 gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunktmethode
mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis
35 m²/g aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Titandioxid eine BET-
15 Oberfläche im Bereich von 15 bis 35 m²/g aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomere eine Ni-
trilgruppe und als mindestens eine weitere zur Bildung einer
Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe mindestens eine
20 Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe,
Carbonsäureamidgruppe, Carbonsäuregruppe, Estergruppe und
Aminogruppe aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer ausge-
25 wählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocar-
bonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester,
Aminonitril oder deren Gemische.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer eine
30 aliphatische Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe beste-
hend aus alpha,omega-Dinitril, alpha,omega-Nitrilocarbonsäu-
reamid, alpha,omega-Nitrilocarbonsäure, alpha,omega-Nitrilo-
carbonsäureester, alpha,omega-Aminonitril oder deren Gemi-
sche.
35
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer ausge-
wählt ist aus der Gruppe bestehend aus Adipodinitril, 5-Cya-
novaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, Cyanovaleriansäu-
re-C₁-C₄-alkylester, 6-Aminocapronitril oder deren Gemische.
40
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer ausge-
wählt ist aus der Gruppe bestehend aus Adipodinitril, 5-Cya-
novaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, 6-Aminocapronitril
oder deren Gemische.
45

2

8. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 7, wobei man das Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilcarbonylsäureamid, Nitrilcarbonylsäure, Nitrilcarbonylsäureester oder deren Gemische zusammen mit einem Diamin einsetzt, wobei man das molare Verhältnis des genannten Monomers zu dem genannten Diamin im Bereich von 0,9:1 bis 1:0,9 wählt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man als Diamin eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 2-Methyl-1,5-diaminopentan, 1,6-Diaminohexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan oder deren Gemische einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von Polyamiden

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunktmethode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m²/g aufweist.

15

Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 6.6, stellen technisch bedeutsame Polymere dar.

Verfahren zur Herstellung durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator ist bekannt, beispielsweise aus WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224.

25

Dabei wird in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 darauf hingewiesen, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche von mehr als 40 m²/g, vorzugsweise mehr als 100 m²/g aufweisen sollte, da bei einer kleiner gewählten BET-Oberfläche das Schüttvolumen höher gewählt werden müsse, um eine ausreichende Katalysatoraktivität zu gewährleisten. Demgemäß werden in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beispielhaft Titandioxide mit BET-Oberflächen von 46, 50, 73 und 116 m²/g erwähnt.

Die in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 genannten Verfahren führen zwar zu Polymer mit an sich guten Eigenschaften; wünschenswert ist allerdings eine Verminderung des durch Auflösung des Katalysators bedingten Titandioxid-Gehalts des Polymers, auch wenn dieser Gehalt erheblich niedriger liegt als die Kontamination des Polymers bei der homogenen Katalyse. Je höher der Titandioxid-Gehalt des Polymers liegt, desto höher ist der Verlust an Katalysator pro Mengeneinheit an Polymer. Zur Erzielung einer längeren Katalysator-Standzeit ist eine Verringerung des Titandioxid-Gehalts des Polymers erwünscht.

45

2

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, daß die Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise, insbesondere ohne eine Reduzierung der Katalysatoraktivität gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, unter Vermeidung des genannten Nachteils ermöglicht.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Carboxamid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenyleneisophthalamid (NOMEX[®], US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylene-terephthalamid (KEVLAR[®], US-A-3,671,542).

Erfindungsgemäß setzt man zur Herstellung des Polyamids eine Mischung ein, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine, wie 1, 2, 3, 4, 5, vorzugsweise 1, 2, 3, insbesondere 1, weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, enthält.

Als zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe kommen vorteilhaft eine Carbonsäuregruppe oder eine funktionelle Gruppe, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Carbonsäure-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann, wie Nitrilgruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, oder vorteilhaft eine Amingruppe oder eine funktionelle Gruppe, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Amin-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann, in Betracht. Weist das Monomer mehrere solcher zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktioneller Gruppen auf, so kann das Monomer mehrere gleiche oder unterschiedliche solcher Gruppen tragen. Ebenso kann ein Monomer oder ein Gemisch mehrerer solcher Monomere eingesetzt wer-

3

den, die im Sinne der vorliegenden Erfindung gleichermaßen als Monomer beschrieben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilocarbonsäureamid, Nitrilocarbonsäure, Nitrilocarbonsäureester, Aminonitril oder deren Gemische einsetzen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt ein aliphatisches Monomer in Betracht. Dabei haben sich Monomere, bei denen die Nitrilgruppe und die weitere, zur Bildung einer Carboxamid-Gruppe fähige funktionelle Gruppe alpha,omega-ständig sind, insbesondere ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alpha,omega-Dinitril, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamid, alpha,omega-Nitrilocarbonsäure, alpha,omega-Nitrilocarbonsäureester, alpha,omega-Aminonitril oder deren Gemische, als besonders vorteilhaft erwiesen.

Unter den alpha,omega-Aminonitrilen sind solche mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter solche mit 4 bis 9 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Aminoalkylenarylennitril mit 8 bis 13 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylenarylennitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Aminonitril setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Aminoalkylennitrile ein, wobei der Alkylenrest (-CH₂-) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 5-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 6-Amino-1-cyanohexan, 7-Amino-1-cyanoheptan, 8-Amino-1-cyano-octan, 9-Amino-1-cyano-nonan, insbesondere bevorzugt 6-Aminocapronitril.

6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 genannt sind.

Unter den alpha,omega-Dinitrilen sind solche mit 3 bis 11 C-Atomen, weiter solche mit 3 bis 8 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Alkylenarylendinitril mit 7 bis 12 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Alkylenarylendinitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die beiden Nitrilgruppen in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.

4

Als alpha,omega-Dinitril setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Alkylendinitrile ein, wobei der Alkylenrest ($-\text{CH}_2-$) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, besonders bevorzugt von 3 bis 8 C-Atome enthält, wie Propan-1,3-dinitril, Butan-1,4-dinitril

- 5 (Adipodinitril), Pentan-1,5-dinitril, 1,6-Hexan-1,6-dinitril, Heptan-1,7-dinitril, Octan-1,8-dinitril, insbesondere bevorzugt Adipodinitril.

- Unter den alpha,omega-Nitrilocarbonsäuren sind solche mit 3 bis 10 11 C-Atomen, weiter solche mit 3 bis 8 C-Atomen im Alkylenrest, oder eine Nitriloalkylenarylencarbonsäure mit 7 bis 12 C-Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Carbonsäure- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Nitriloalkylenarylencarbonsäuren sind insbesondere solche bevorzugt, die die 15 Carbonsäure- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylsystems zueinander aufweisen.

- Als alpha,omega-Nitrilocarbonsäure setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Nitriloalkylencarbonsäuren ein, wobei der 20 Alkylenrest ($-\text{CH}_2-$) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, besonders bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 5-Nitrilo-1-pentancarbonsäure (5-Cyanovaleriansäure), 6-Nitrilo-1-hexancarbonsäure, 7-Nitrilo-1-heptancarbonsäure, 8-Nitrilo-1-octancarbonsäure, 25 9-Nitrilo-1-nonancarbonsäure, insbesondere bevorzugt 5-Cyanovaleriansäure.

- Unter den alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamiden sind solche mit 3 bis 11 C-Atomen, weiter solche mit 3 bis 8 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Nitriloalkylenarylencarbonsäuramid mit 7 bis 12 C-30 Atomen bevorzugt, insbesondere solche, die zwischen der aromatischen Einheit und der Carbonsäureamid- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Nitriloalkylenarylencarbonsäureamiden sind insbesondere solche 35 bevorzugt, die die Carbonsäureamid- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylsystems zueinander aufweisen.

- Als alpha,omega-Nitrilocarbonsäureamid setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Nitriloalkylencarbonsäureamide ein, wobei der 40 Alkylenrest ($-\text{CH}_2-$) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, besonders bevorzugt von 3 bis 8 C-Atome enthält, wie 5-Nitrilo-1-pentancarbonsäureamid (5-Cyanovaleriansäureamid), 6-Nitrilo-1-hexancarbonsäureamid, 7-Nitrilo-1-heptancarbonsäureamid, 8-Nitrilo-1-octancarbonsäureamid, 9-Nitrilo-1-nonancarbonsäureamid, insbesondere 45 bevorzugt 5-Cyanovaleriansäureamid.

5

Unter den alpha,omega-Nitrilocarbonsäureestern sind in der alpha,omega-Nitrilocarbonsäure-Komponente die bereits genannten Nitrilocarbonsäuren bevorzugt.

- 5 Als Alkoholkomponente des Esters sind C1-C4-Alkylester bevorzugt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Methyl.

- Bevorzugt kommen 5-Nitrilo-1-pentancarbonsäureester (5-Cyanovaleriansäureester), 6-Nitrilo-1-hexancarbonsäureester, 7-Nitrilo-1-heptancarbonsäureester, 8-Nitrilo-1-octancarbonsäureester, 9-Nitrilo-1-nonancarbonsäureester, insbesondere bevorzugt 5-Cyanovaleriansäuremethylester, in Betracht.

- 15 Besonders bevorzugt können solche Monomere eingesetzt werden, die zur Bildung von Polyamid 6, Polyamid 6.6 oder deren Copolymere geeignet sind, wie Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, Cyanovaleriansäure-C₁-C₄-alkylester, 6-Aminocapronitril oder deren Gemische, insbesondere Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäureamid, 5-Cyanovaleriansäure, 6-Aminocapronitril oder deren Gemische, insbesondere bevorzugt 6-Aminocapronitril, Adipodinitril oder deren Gemische.

Setzt man als Monomer eine Verbindung ein, in denen das

- 25 Verhältnis der molaren Summe aus der einen Nitrilgruppe, und der funktionellen Gruppen, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Carbonsäure-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann einschließlich der Carbonsäure-Gruppen selbst, zu der molaren Summe der Aminogruppen und
- 30 der funktionellen Gruppen, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Amino-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann, außerhalb des Bereichs von 0,9:1 bis 1:0,9 liegt, wie beispielsweise im Falle von Adipodinitril, 5-Cyanovaleriansäure, 5-Cyanovaleriansäureamid und 5-Cyanovaleriansäurealkylester, in denen das Verhältnis der beiden molaren Summen zueinander 2:0 beträgt, kommt vorteilhaft eine derartige Zugabe von solchen zur Bildung von Polyamiden geeigneten Verbindungen in Betracht, daß das Verhältnis der molaren Summe aus der einen Nitrilgruppe, und der funktionellen Gruppen, aus
- 40 denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Carbonsäure-Äquivalent im Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann einschließlich der Carbonsäure-Gruppen selbst, zu der molaren Summe der Aminogruppen und der funktionellen Gruppen, aus denen in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Amino-Äquivalent im
- 45 Sinne der Bildung einer Carboxamid-Gruppe freigesetzt werden kann, in den Bereich von 0,9:1 bis 1:0,9 verschoben wird.

6

- Im Falle eines Monomers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dinitril, Nitrilcarbonsäureamid, Nitrilcarbonsäure, Nitrilcarbonsäureester oder deren Gemische kommt vorteilhaft die Zugabe eines mehrwertigen, wie zwei-, drei- oder vierwertigen, insbesondere zweiwertigen Amins (also eines Diamins), vorzugsweise im Falle eines Diamins in einem molaren Verhältnis von dem genannten Monomer zu Diamin in einem Molverhältnis im Bereich von 0,9:1 bis 1:0,9, insbesondere 0,95:1 bis 1:0,95 in Betracht.
- 10 Als Diamine können einzeln oder im Gemisch prinzipiell alle Diamine eingesetzt werden. Unter diesen sind die alpha,omega-Diamine bevorzugt, wobei unter letzteren solche mit 2 bis 12 C-Atomen, weiter solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Alkylenarylendiamin mit 8 bis 13 C-Atomen bevorzugt, insbesondere
- 15 solche, die zwischen der aromatischen Einheit und den beiden Aminogruppen eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Alkylenarylendiaminen sind insbesondere solche bevorzugt, die die beiden Aminogruppen in 1,4-Stellung hinsichtlich des Arylensystems zueinander aufweisen.
- 20 Als alpha,omega-Diamin setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Alkylendiamine ein, wobei der Alkylenrest (-CH₂-) vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 2 bis 10 C-Atome enthält, wie 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan,
- 25 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan (Hexamethyldiamin), 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, insbesondere bevorzugt Hexamethyldiamin.
- 30 Weiter bevorzugt sind als alpha,omega-Diamine alpha,omega-Alkylendiamine, wobei der Alkylenrest vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt von 2 bis 10 C-Atome enthält, und mindestens ein Kohlenstoffatom der Alkylenkette substituiert ist, vorzugsweise durch einen C₁-C₄-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl,
- 35 i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Methyl, substituiert ist, wie 2-Methyl-1,5-diaminopentan. 2-Methyl-1,5-diaminopentan ist beispielsweise erhältlich durch Hydrierung des bei der Herstellung von Adipodinitril durch doppelte Hydrocyanierung von Butadien anfallenden Nebenprodukts
- 40 2-Methylglutarodinitril.
- Zusätzlich zu dem Monomeren, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, können weitere Verbindungen, die bekanntermaßen zur Herstellung von Polyamiden als Monomer eingesetzt werden können, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäureami-

7

den, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen oder Gemische solcher Monomere, eingesetzt werden.

5

Als solche zusätzliche Verbindungen kommen

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} - vorzugsweise C_2 - bis C_{18} - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams ,
10 wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam, insbesondere Caprolactam,

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocaprinsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise
15 Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäureamiden, wie 6-Aminocaprinsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid,
20

Monomere oder Oligomere von Estern, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocaprinsäureester, beispielsweise
25 6-Aminocaprinsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise
30 Hexamethyldiamin,

mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,
35

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

40 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate , beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

45

8

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

- 5 mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

- Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

15

Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

- mit einer C₈ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

- Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

- mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

30

Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,

- mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,

- 40 mit einer C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

- 45 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,

mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

- 5 sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen solcher Monomere oder Oligomere in Betracht.

Als Oligomere können vorteilhaft Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere solcher Monomere oder von Gemischen sol-
10 cher Monomere eingesetzt werden.

Bevorzugt sind dabei solche zusätzliche Verbindungen, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 und den Aramiden Poly-metaphenyleneisophthalamid oder Poly-paraphenylene-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen, wie Caprolactam, Adipinsäure und Hexamethyldiamin.

- Lactame können durch Umsetzung eines cyclischen Ketons mit
20 Hydroxylamin zu dem entsprechenden Oxim und anschließende Beckmann-Umlagerung erhalten werden oder aus den entsprechenden Aminonitrilen durch hydrolytische Cyclisierung vor oder während der Polymerisation, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren, wie Titandioxid, in an sich bekannter Weise erhalten werden.
- 25 Die Herstellung von omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester ist an sich bekannt. Sie können beispielsweise aus den entsprechenden Aminonitrilen vor oder während der Polymerisation erhalten werden.

30

Die Herstellung von Dicarbonsäuren ist an sich bekannt. Sie können beispielsweise aus den entsprechenden Dinitrilen vor oder während der Polymerisation erhalten werden.

- 35 Die Herstellung von Diaminen kann in an sich bekannter Weise, wie durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile, erfolgen.

Weiterhin kann man die Umsetzung vorteilhaft unter Zusatz an sich bekannter Kettenregler, beispielsweise Monocarbonsäuren, vorzugs-
40 weise C₁-C₁₀-Alkanmonocarbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, vorzugsweise C₅-C₈-Cycloalkanmonocarbonsäuren, wie Cyclopentancarbonsäure, Cyclohexancarbonsäure, vorzugsweise Benzol- und Naphthalinmonocarbonsäuren, wie Benzoesäure, Naphthalin-carbonsäure, beispielsweise Dicarbonsäuren, vorzugsweise
45 C₂-C₁₀-Alkandicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Decandicarbonsäure, vorzugsweise C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren, wie 1,4-Cyclohexancarbonsäure, vorzugsweise

10

- Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Monoamine, vorzugsweise C₁-C₁₀-Alkanmonoamine, vorzugsweise C₅-C₈-Cycloalkanmonoamine, wie Cyclopentanamin, Cyclohexanamin,
- 5 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, beispielsweise Benzol- und Naphthalinmonoamin, wie Anilin, Naphthalinamin, beispielsweise Diamine, vorzugsweise C₂-C₁₀-Alkandiamine, wie Hexamethyldiamin, vorzugsweise C₅-C₈-Cycloalkandiamine, wie 1,4-Cyclohexandiamin, vorzugsweise Benzol-, Naphthalin- und Xylylidendiamine, wie o-Xy-
- 10 lylydendiamin, m-Xylylydendiamin, p-Xylylidendiamin, oder Gemische solcher an sich bekannter Kettenregler durchgeführt werden. Solche Kettenregler können in an sich bekannter Weise vorzugsweise in Mengen im Bereich von 1 bis 55, besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15 µg/g Polyamid eingesetzt werden.
- 15 Erfindungsgemäß setzt man eine Mischung ein, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält.
- 20 Das molare Verhältnis von Monomer, einschließlich etwaig zugegebener zusätzlicher zur Polyamid-Bildung fähiger Verbindungen, zu Wasser sollte vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 betragen.
- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform sollte die Mischung als Monomer nur 6-Aminocapronitril enthalten und das molare Verhältnis von 6-Aminocapronitril zu Wasser vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere
- 30 1:2 bis 1:10 liegen.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die Mischung als Monomer nur Adipodinitril und Hexamethyldiamin enthalten und das molare Verhältnis der Mol-Summe aus Adipodinitril und
- 35 Hexamethyldiamin zu Wasser vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 liegen.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die Mischung
- 40 als Monomer nur 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethyldiamin enthalten und das molare Verhältnis der Summe aus 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethyldiamin zu Wasser vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:15, insbesondere 1:2 bis 1:10 liegen.

11

Für die erfindungsgemäße Umsetzung der Mischung zu einem Polyamid können dabei das Monomer und das Wasser zusammen oder getrennt der Reaktionsvorrichtung zugeführt werden.

- 5 Erfindungsgemäß führt man die Herstellung eines Polyamids in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator durch, wobei das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunktmethode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m²/g, vorzugsweise im Bereich 10 von 15 bis 35 m²/g aufweist.

- Vorteilhaft sollte das Titandioxid vollständig in der Anatas-Form vorliegen; nach bisherigen Beobachtungen kann das Titandioxid auch in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, vorteilhaft 20-30 Gew.-%, 15 bezogen auf insgesamt eingesetztes Titandioxid, aus Rutil (Rest Anatas) bestehen.

- Das Titandioxid kann vorzugsweise in Gestalt von Formkörpern, wie Stränge oder Granulat, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt 20 wird ein Granulat mit einer mittleren Länge von 5 bis 20 mm, insbesondere etwa 10 mm, und einem mittleren Durchmesser von 1 bis 6 mm, insbesondere etwa 4 mm.

- Die Schneidhärte ist an sich nicht kritisch und kann im Bereich 25 kleiner Werte, wie von 2 N bis 10 N, mittlerer Werte, wie größer 10 N bis 20 N, oder auch hoher Werte, wie größer 20 N oder größer 25 N, liegen.

- Die Katalysatoren können aus handelsüblichen Titandioxid-Pulvern 30 hergestellt werden. Dabei kann ein Teil des Titandioxids durch andere Oxide, wie Wolframoxid ersetzt werden. Im Falle von Wolframoxid kommen vorteilhaft Mengen von bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 15-25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe an Titandioxid und Wolframoxid, in Betracht. 35

- Die Konfektionierung der Katalysatoren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH 40 Weinheim, 1997, Seiten 98ff beschrieben sind.

Die Umsetzung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren kann diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden.

- 45 Im Falle einer kontinuierlichen Verfahrensweise kann die Umsetzung in für die Herstellung von Polyamiden an sich bekannten Reaktoren, wie einem oder mehreren Strömungsrohren, einem oder meh-

12

reren Rührkesseln oder Kombinationen solcher Vorrichtungen durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Umsetzung gemäß
5 erfindungsgemäßem Verfahren in mindestens einem Strömungsrohr durchgeführt und das als Katalysator verwendete Titandioxid in der Gestalt von Formkörpern in Kombination mit metallischen Füllkörpern eingesetzt werden.

- 10 Die metallischen Füllkörper sind vorzugsweise aus korrosionsbeständigem Metallen, insbesondere korrosionsbeständigem Stahl aufgebaut. Die Füllkörper können dabei jede geeignete Geometrie haben. Besonders bevorzugt handelt es sich um RACHIG-Ringe. Die RACHIG-Ringe weisen dabei vorzugsweise einen mittleren Durchmesser
15 im Bereich von 2 bis 6 mm, vorzugsweise von etwa 3 mm auf.

- Die Größe der Titandioxid-Formkörper, vorzugsweise des Titandioxid-Granulats, sollte vorteilhaft so gewählt werden, daß zum
einen eine mechanische Abtrennung der Formkörper durch Filter und
20 Siebe problemlos möglich ist, zum anderen der durch den Strömungswiderstand hervorgerufene Druckaufbau aufgrund der erhöhten Festkörperdichte im Reaktor technisch kontrollierbar bleibt. Die mittlere Schüttdichte im Strömungsrohr-Reaktor kann durch ein geeignetes Verhältnis von Titandioxid-Formkörper zu metallischem
25 Füllkörper eingestellt werden. Dabei können im Strömungsrohr auch Gemische aus Titandioxid-Formkörpern und metallischen Füllkörpern vorliegen. Vorzugsweise sind die Titandioxid-Formkörper und die metallischen Füllkörper im Strömungsrohr geschichtet. Dabei kann vorteilhaft in Strömungsrichtung auf eine Schicht Titandioxid-
30 Formkörper eine Schicht metallischer Füllkörper folgen. Es kann auch eine abwechselnde Schichtfolge beider Formkörper mit 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Schichten vorliegen.

- In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform kann die
35 Umsetzung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren in mindestens einem Strömungsrohr durchgeführt und das als Katalysator verwendete Titandioxid in der Gestalt von Formkörpern in Kombination mit an das Strömungsrohr befestigten, den Katalysator tragenden Einbauten eingesetzt werden. Solche Katalysator tragende Einbauten können
40 sich über den gesamten Rohrquerschnitt oder nur über Teile des Rohrquerschnitts, wie ein Segment oder einen Kreisring, erstrecken. Die Einbauten können dabei jede geeignete Geometrie haben. Vorteilhaft kommen beispielsweise Netze, Lochbleche oder perforierte Flächengebilde, wie Folien oder Bleche, in Betracht.

13

Die Einbauten sind vorzugsweise aus korrosionsbeständigem Metallen, insbesondere korrosionsbeständigem Stahl aufgebaut.

Die Größe der Titandioxid-Formkörper, vorzugsweise des Titandioxid-Granulats, sollte vorteilhaft so gewählt werden, daß zum einen eine mechanische Abtrennung der Formkörper durch Filter und Siebe problemlos möglich ist, zum anderen der durch den Strömungswiderstand hervorgerufene Druckaufbau aufgrund der erhöhten Festkörperdichte im Reaktor technisch kontrollierbar bleibt. Die mittlere Schüttdichte im Strömungsrohr-Reaktor kann durch ein geeignetes Verhältnis von Titandioxid-Formkörper zu den Katalysator tragenden Einbauten eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, kann in einer oder in mehreren, wie zwei, drei oder vier Stufen erfolgen, die sich in den Verfahrensparametern, wie Druck und Temperatur, unterscheiden können. Zwischen den einzelnen Stufen kann der bei der Reaktion entstehende Ammoniak vorteilhaft abgetrennt werden.

Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von Titandioxid als Katalysator sind an sich bekannt, beispielsweise aus WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224, deren Inhalt hiermit in die vorliegende Beschreibung inkorporiert wird ("incorporation by reference").

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beschriebenen ist dabei bereits dadurch erzielbar, daß in einer Stufe der in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beschriebenen Stufen das dort eingesetzte Titandioxid durch ein solches gemäß vorliegender Erfindung ausgetauscht wird. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sollte das gesamte in den Verfahren gemäß WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 als Katalysator eingesetzte Titandioxid durch ein solches gemäß vorliegender Erfindung ausgetauscht werden.

Bei ansonsten gleichen Verfahrensparametern, wie Druck, Temperatur, Stoffströmen, Konzentrationen, Einsatzstoffen, führt das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber den Verfahren gemäß

14

WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 zu einem Polyamid mit reduziertem Titandioxid-Gehalt.

Überraschenderweise zeigt sich dabei, daß die im Stand der Technik behauptete Reduzierung der Katalysatoraktivität bei der BET-Oberfläche des Katalysators gemäß vorliegender Erfindung nicht eintritt, sondern die Katalysatoraktivität in dem erfindungsgemäßen Verfahren gleich hoch ist wie in den in WO 99/38906, WO 99/38908 und WO 01/09224 beschriebenen Verfahren.

10

Beispiele

Sämtliche Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden in einer mehrstufigen Anlage durchgeführt, wie sie schematisch in WO 99/38908, Fig. 1, dargestellt ist.

Als Reaktor (1) wurde ein Rohr mit einem Leervolumen von 60 Litern und einer Innenlänge von 5 m verwendet.

Als Stufe (2) wurde ein 100 l fassender Zentrifugalabscheider eingesetzt.

Als Stufe (3) wurde ein mit Raschig-Ringen (Durchmesser 6 mm, Länge 6 mm) gefülltes Rohr mit einem Leervolumen von 30 Litern und einer Innenlänge von 2,5 m verwendet.

Als Stufe (4) wurde ein Zentrifugalabscheider mit einem Volumen von 264 Litern eingesetzt, aus dem die Polymerschmelze mit Hilfe einer Zahnradpumpe strangförmig ausgefahren wurde (A).

30

Es wurden folgende Verfahrensparameter eingestellt:

Stufe (1):

Massestrom:	20 kg/h
6-Aminocapronitril/Wasser:	1:6 mol/mol
Druck:	80 bar
Temperatur:	240°C

Stufe (2):

Stand:	15 %
Druck:	30 bar
Temperatur:	250°C

45

15

Stufe (3)

Wasserzusatz: 10 Gew.-%, bezogen auf Stoffstrom in Stufe (1)

Druck: 45 bar

5 Temperatur: 250°C

Stufe 4

Stand: 25 %

Druck: 1 bar

10 Temperatur: 260°C

Es wurden in Stufe (1) folgende Katalysatoren eingesetzt:

Vergleichsbeispiel 1

15

Stufe (1) wurde vollständig mit einem Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 50 m²/g, einer Stranglänge im Bereich von 2 bis 14 mm und einer Strangdicke von 4 mm gemäß WO 99/38908, Seite 29, Zeile 28-31, gefüllt.

20

Beispiel 1

Das in Vergleichsbeispiel 1 verwendete Titandioxid-Granulat wurde vor dem Einbau 20 Stunden bei 500°C getempert und wies eine BET-

25 Oberfläche von 30 m²/g auf.

Beispiel 2

30 Stufe (1) wurde in fünf gleichlange Segmente mit einer Länge von jeweils 1 m unterteilt, an deren Eingang sich jeweils ein Sieb aus Edelstahl (1.4571), (Maschenweite 2 mm) befand. Jedes Segment wurde mit dem Katalysator gemäß Beispiel 1 vollständig gefüllt und die Segmente zusammengesetzt, so daß die Stufe (1) gemäß Beispiel 2 die gleiche Geometrie wie Stufe (1) gemäß Beispiel 1 und

35 Vergleichsbeispiel 1 aufwies.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

40		Titandioxid-Gehalt des Polymers [Gew.-ppm ; bestimmt als Titan]				
		Nach 24 h	Nach 48 h	Nach 96 h	Nach 144 h	Nach 240 h
	Beispiel 1	3	2	2	1	1
	Beispiel 2	2	1	--	--	--
	Vgl.-Bsp.1	7	6	5	4	4

45

Tabelle 1

"--": Unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ppm

Verfahren zur Herstellung von Polyamiden

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung einer Mischung, die ein Monomeres, das eine Nitrilgruppe und mindestens eine weitere zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und Wasser enthält, in Gegenwart von

10 Titandioxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid eine BET-Oberfläche, bestimmt gemäß der deutschen Norm DIN 66 131 nach der Mehrpunktmethode mittels des volumetrischen Verfahrens, im Bereich von 5 bis 35 m²/g aufweist.

15

20

25

30

35

40

45